

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Markéta Blahová

UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

UV-photochemical vapor generation

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2020

Poděkování

Chtěla bych poděkovat především panu RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za odborné konzultace a pomoc při psaní této bakalářské práce. Poté taky své rodině, která mi byla psychickou oporou, a taky svému synovi, který mě nechal tuto práci dokončit.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10. srpna 2020

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá technikou UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin. Cílem této práce byl popis této poměrně nové techniky, která je často používána ke stanovení různých prvků v analytické chemii.

Byla použita metoda literární rešerše převážně zahraniční odborné literatury s využitím referátových zdrojů jako Web of Science, SciFinder a další. Bakalářská práce je zaměřena na vymezení technik generování, popis generátoru, pracovních podmínek, interference a reakčního mechanismu. Zvláště je zaměřena na nejčastěji stanovované prvky.

Bylo zjištěno, že se tato technika neustále vyvíjí a může být dobrou alternativou k běžně používaným technikám generování těkavých sloučenin a přináší řadu výhod. Mezi nejčastěji stanovované prvky patří selen, a to například v minerálních vodách nebo mořské soli. Dále pak rtuť, která může být stanovena v moči, ropných derivátech nebo likérech.

Klíčová slova

UV-fotochemické generování, těkavé sloučeniny, selen, rtuť, generátor, účinnost, reakční mechanismus

Abstract

The topic of this bachelor thesis is UV-photochemical generation of volatile compounds technique. The objective of this thesis is a description of this relatively new technique, which is often used for the determination of various elements in analytical chemistry.

The literary research was used as a method to study this topic. Foreign professional literature sources like Web of Science, SciFinder etc. were used. The bachelor thesis is focused on the definition of generation techniques, description of the generators, operating conditions, interferences, and reaction mechanism. It mainly focuses on the most commonly determined elements.

It was found that the method is further developing, and it can be another great option among commonly used techniques. Moreover, this method has many advantages. Selenium belongs to the group of elements that is most often determined. Mercury is another commonly determined element, primarily in urine, petroleum derivatives or liqueurs.

Key words

UV-photochemical generation, volatile compounds, selenium, mercury, generator, efficiency, reaction mechanism

Obsah práce

1	ÚVOD.....	- 7 -
1.1	Chemické generování těkavých sloučenin	- 8 -
1.2	Elektrochemické generování těkavých sloučenin.....	- 9 -
1.3	UV-fotochemické generování těkavých sloučenin	- 9 -
2	Techniky generování	- 10 -
2.1	Průtokové uspořádání.....	- 10 -
2.2	Dávkové uspořádání.....	- 10 -
2.3	Kolekční uspořádání	- 12 -
3	UV-generátor.....	- 12 -
4	Pracovní podmínky.....	- 13 -
4.1	Délka ozařování	- 14 -
4.2	Organická fotochemická činidla	- 14 -
4.3	Fotokatalyzátory	- 15 -
4.4	Nosný plyn a pomocné plyny	- 16 -
4.5	Anorganické látky v reakční směsi.....	- 17 -
5	Nejčastěji stanovované prvky	- 18 -
5.1	UV-PVG stanovení rtuti.....	- 18 -
5.1.1	Speciační analýza rtuti v mořských rybách	- 21 -
5.1.2	Analýza rtuti ve vzorcích vína a likérech	- 22 -
5.1.3	Analýza rtuti v ropných derivátech	- 23 -
5.2	UV-PVG stanovení selenu	- 24 -
5.2.1	Stanovení selenu v kuchyňské soli.....	- 25 -
5.2.2	Stanovení selenu ve vodě	- 26 -
5.3	UV-PVG stanovení dalších prvků	- 26 -
6	Identifikace těkavých produktů.....	- 28 -
7	Reakční mechanismus	- 29 -
8	ZÁVĚR	- 32 -
9	Použitá literatura.....	- 33 -

Seznam uvedených zkratk a symbolů

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
CVG	chemické generování těkavých sloučenin
ETA-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie spojená s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie spojená s indukčně vázaným plazmatem
IR	infračervená spektrometrie
LOD	mez detekce
PI-CVG	foto indukované chemické generování těkavých sloučenin
PMMA	polymethylmethakrylát
PTFE	polytetrafluorethylen (známý jako teflon)
UV-PVG	UV fotochemické generování těkavých sloučenin
QF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem

1 ÚVOD

Generování těkavých sloučenin je poměrně nová, oblíbená a často používaná technika zavádění (dávkování) vzorků v analytické atomové spektrometrii. Generování těkavých sloučenin je vhodnou alternativou ke konvenčnímu zavádění kapalných vzorků, například do atomových absorpčních spektrometrů.

Výhodou této techniky je především její vysoká účinnost převodu analytu z kapalné matrice, která je významná při zavádění vzorků do detekčního systému. [1, 2] Technika generování těkavých sloučenin může být kombinována s různými metodami atomové spektrometrie, které mohou být součástí především tzv. kombinovaných systémů. Takové systémy kombinují více analytických technik, např. spojení vhodné separační (HPLC) techniky se spektrometrickou (AAS). Techniky generování těkavých sloučenin jsou používány ve speciální analýze, často především ke sledování kvality životního prostředí. [3] Technika generování těkavých sloučenin spočívá v tom, že vhodný analyt (prvek) v netěkavé formě (iontového, organokovového nebo kovového charakteru) je převeden do těkavé sloučeniny (obr. 1). Tím dochází k převedení analytu, který chceme stanovit, z kapalné do plynné fáze. [1, 4]

Další z předností této techniky je, že dochází k výraznému omezení vlivu interferencí kapalné matrice při vlastní atomizaci/ionizaci prvku. Za určitou výhodu by se dala považovat také vysoká selektivita, díky které se dají v některých případech rozpoznat chemické specie. [2]

Generování těkavých sloučenin se dělí na několik podskupin podle způsobu (a reakčních činidel), které jsou použity k redukci sledovaného analytu. Použitím různého reakčního činidla může vzniknout různý těkavý produkt. [4]

- oxid
- halid
- karbonyl
- studená pára
- chelát
- hydrid/alkyl
- alkylace
- molekulární pára

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Obr. 1: Tabulka znázorňující prvky tvořící těkavé sloučeniny za atmosférického tlaku a pokojové teploty; převzato a upraveno z [4]

1.1 Chemické generování těkavých sloučenin

Nejčastější je v dnešní době využíváno generování hydridů pomocí tetrahydroboritanu sodného za přítomnosti minerální kyseliny, obvykle kyseliny chlorovodíkové. [5] Tento druh generování je velmi oblíbený, protože je zde nižší reakční čas, avšak má i jisté nevýhody. Tetrahydroboritan je totiž poměrně drahá sloučenina, jeho vodný roztok je nestabilní a v důsledku toho musí být denně čerstvě připravován. Navíc zde hrozí riziko kontaminace. [2] Hrozí zde také riziko interferencí, které zhoršují citlivost stanovení konkrétního analytu. Nejčastěji jsou interference způsobeny vyšší koncentrací přechodných kovů (například niklu nebo kobaltu) [6] a objevují se během vlastního kroku generačního. Interferent je snadno redukován za vzniku kovu, který na svém povrchu adsorbuje nebo rozkládá hydrid stanovovaného prvku. Účinnost generování je navíc závislá na chemické formě a oxidačním stavu analytu ve vzorku. [3, 6] Pro překonání uvedených komplikací je možné najít alternativu při přípravě hydridů, a to v podobě elektrochemického generování.

1.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin

Při elektrochemickém generování těkavých sloučenin je redukce analytu uskutečněna pomocí průchodu elektrického proudu za přítomnosti velmi čistých minerálních kyselin (například zředěná kyselina sírová). Výhoda spočívá v tom, že nedochází ke kontaminaci vzorku, protože v této metodě není použito chemické redukční činidlo. [7] Pokud je vybrán vhodný materiál katody, je metoda osvobozena od závislosti na oxidačním čísle analytu. [8-11]. Účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin je závislá na rychlosti průtoku nosného plynu, na rychlosti průtoku vzorku, materiálu elektrod, konstrukci elektrochemické cely a velikosti generačního proudu. Při použití této techniky generování mohou vyplynout další výhody jako zlepšení přesnosti stanovení, zvýšení poměru signál/šum a vyšší citlivost stanovení. V této metodě jsou pozorovány také nevýhody v podobě interferencí, které jsou způsobeny konkurenčními ději na elektrodách, nebo se elektrody mohou pasivovat. [11]

1.3 UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

Další možnou variantou k chemickému a elektrochemickému generování je právě UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-PVG). Za počátek této techniky se považuje práce Gua a spol. pod vedením profesora Sturgeona, které se zabývaly generováním těkavých sloučenin selenu [12-14]. Bylo zjištěno, že pomocí UV záření se dá anorganický selen přeměnit na organickou formu. Později byly generovány i další prvky. [3, 15, 16] Díky týmu Gua a spol. zaujalo UV-PVG rovnocenné postavení mezi ostatními technikami generování a je hojně využíváno v analytické chemii. Tato technika je založena na ozařování roztoku vzorku elektromagnetickým zářením s vlnovými délkami v UV oblasti za vzniku těkavých forem stanovovaného prvku. Důležitou roli zde, kromě UV záření, hraje přítomnost nízkomolekulárních organických kyselin, [12-14] nejčastěji pak kyseliny mravenčí a octové.

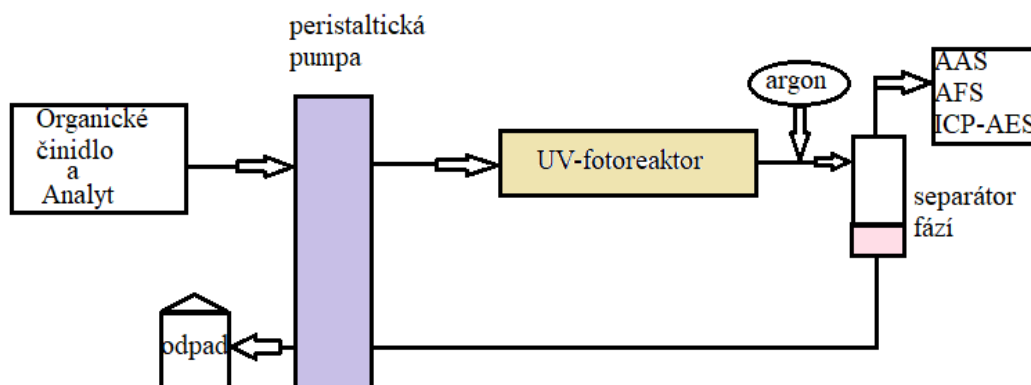
Technika UV-PVG je často kombinována s různými způsoby detekce, např. QF-AAS [12,13,14,17], ET-AAS [18-20] ICP-AES [3, 15, 21] AFS [22-27] nebo ICP-MS [3, 16, 22, 23, 28-32]. Metodou UV-PVG je možno stanovit velké množství prvků, mezi které se řadí například nikl [15, 18, 26], železo [21], kobalt [25, 29], antimon [33], cín [34], halogeny [30,35], arsen, tellur [16,32]. Nejčastěji se lze setkat se stanovením selenu [12-14] a rtuti [36-39].

2 TECHNIKY GENEROVÁNÍ

2.1 Průtokové uspořádání

Základní částí aparatury pro UV-fotochemické generování těkavých sloučenin je generátor, nazývaný také často jako fotoreaktor. Generátor nejčastěji sestává ze rtuťové výbojky, na jejímž povrchu je omotáním přichycena teflonová hadička či křemenná kapilára, kudy proudí vzorek s přidavkem organických činidel (obr. 2). K této směsi mohou být přidávány také různá aditiva, která zvyšují citlivost stanovení. K mísení vzorku s organickou látkou může docházet jak on-line, tak off-line. Princip je takový, že je vzorek rozpuštěný v roztoku organické kyseliny čerpán peristaltickou pumpou do fotoreaktoru, kde dochází ke vzniku těkavých sloučenin. Poté je reakční směs vedena do separátoru fází, ve kterém se jednotlivé fáze oddělují. Kapalná fáze je následně odváděna do odpadu. Plynná fáze je odnášena do atomizátoru, a to díky proudy nosného plynu.

Může být použito velké množství atomizátorů, například elektrotermický nebo křemenný atomizátor [18-20] nebo plamenový, pokud je detekce provedena pomocí AAS nebo AFS [15]. U ICP technik mohou být těkavé sloučeniny detekovány přímo v argonovém plazmatu.



Obr. 2: UV-fotochemické generování: znázornění zapojení při průtokovém uspořádání.

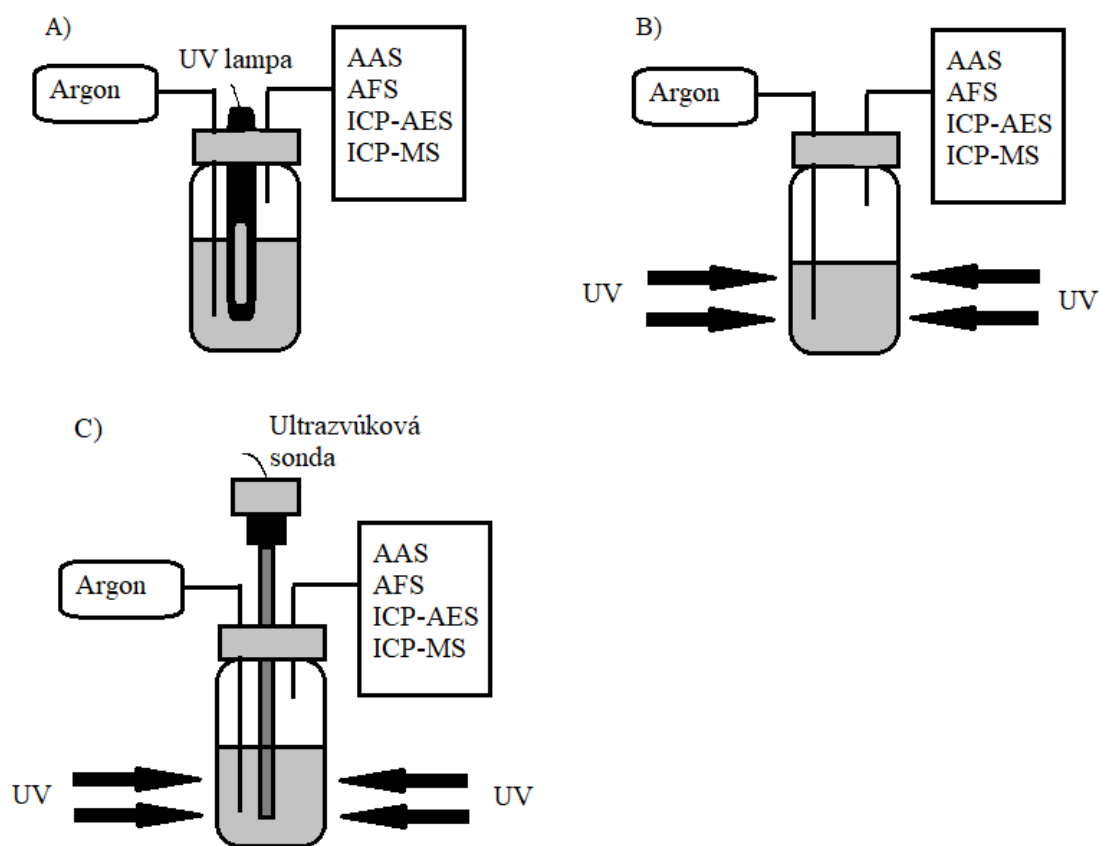
2.2 Dávkové uspořádání

Generátor je tvořen skleněnými nebo křemennými nádobkami, do kterých je vkládán celý objem vzorku. Zdroj UV záření se nachází buď přímo ve skleněných nebo křemenných nádobkách [3, 16, 20, 32] jako na obr. 3A, nebo je zdroj UV záření umístěn

vně nádoby, jako na obr. 3B. [19, 40-42]. Výbojka, která je vkládána přímo do reakční nádoby, je chráněna před kapalným médiem.

Pokud jsou využity společně účinky UV záření s účinky vzniklými ultrazvukem, může být součástí generátoru také ultrazvuková sonda. Toto propojení je výhodné, protože je urychlen transport vzorku z kapalně do plynné fáze. Aparatura se sondou je znázorněna na obr. 3C. [40, 41]

Generátor v dávkovém uspořádání slouží jak ke generování těkavých sloučenin, tak k separaci fází. Těkavé látky jsou do detektoru transportovány pomocí proudu argonu a k atomizaci dochází stejnými technikami jako při průtokovém uspořádání. [43]



Obr. 3: UV-fotochemické generování: znázornění zapojení při dávkovém uspořádání, A) zdroj UV záření je obsažen uvnitř nádoby, B) zdroj se nachází vně nádoby, C) zdroj je vně nádoby, uvnitř nádoby je ultrazvuková sonda.

2.3 Kolekční uspořádání

Kolekce je založena na záchytu těkavé formy analytu v určité části aparatury. Rozlišujeme kolekci vymrazováním a kolekci přímo v atomizátoru. Na kolekci vymrazováním je používána U-trubice, ve které se nachází stacionární fáze. U-trubice je v době záchytu ponořena do kapalného dusíku. Tato technika je však velmi pracná, obtížnější na provedení a u nestabilních hydridů dochází k větším ztrátám.

Při kolekci přímo v atomizátoru je nejčastěji používána kyveta z grafitu pro ETA-AAS. Záchyt je prováděn při teplotách 200-700 °C a po následné zvýšení teploty je analyt zatomizován. Při obou typech kolekcí je dosahováno nízkých mezí detekce a vysokých citlivostí stanovení. [19]

3 UV-GENERÁTOR

UV-generátor je hlavní součástí experimentálního uspořádání techniky UV-PVG. Skládá se ze zdroje UV záření a reakční cívky, přes kterou proudí vzorek. Jako zdroj UV záření bývá nejčastěji použita rtuťová výbojka. Rtuťové výbojky rozlišujeme na nízkotlaké [2, 14], vysokotlaké [19, 23, 36, 40, 41 44] a střednětlaké [42, 45]. Nejčastěji jsou používány nízkotlaké výbojky, jejichž emitovaná vlnová délka je 253,7 nm. U střednětlakých je emitovaná vlnová délka v rozmezí 200 - 600 nm a u vysokotlakých 407, 436, 546 a 577 nm. Některé výbojky jsou dlouhé několik desítek centimetrů, jiné naopak dosahují délky jen několika centimetrů. Jedná se o tzv. „tužkové“ výbojky, které jsou uplatňovány především v dávkových reaktorech [3, 16, 20, 32]. Liší se také tvary. Kromě trubkových, plochých [21, 24, 46, 47] nebo spirálových výbojek [17, 48] je možné použít LED diody jako zdroje UV záření. [49, 50] Nevýhodou těchto diod je fluktuace intenzity způsobená ohřevem diody, kterému ale lze zabránit účinným odvodem generovaného tepla. Aby bylo chlazení stabilní, byl do systému zaveden proud dusíku nebo argonu.[49]

Dalším důležitou částí UV-generátorů je reakční cívka. V průtokovém uspořádání bývá nejčastěji ovinuta kolem zdroje UV záření. [24, 46]. Obvykle se reakční cívka vyrábí z PTFE [2, 14] nebo křemene. [22, 51] Jedná se o materiály s různou propustností pro UV záření, přičemž propustnost PTFE je podstatně nižší než v případě křemene. Je uvedeno, že průchod tloušťkou stěny reakční cívky vyrobené z PTFE v oblasti 190 - 390 nm silně utlumí vzdálenou oblast UV spektra a přenášeno je méně než 5 % dopadající energie. [13] Ale i navzdory tomuto útlumu bylo možné dosáhnout ozáření ve dvouminutovém časovém

úseku a tím redukovat některé prvky a generovat jejich těkavé sloučeniny. Pokud je použita křemenná cívka, tak fotochemické reakce probíhají rychleji, ale nevýhodou je horší manipulace s cívkou, její cena a křehkost.

Nejčastěji se používá vodou chlazený generátor [22, 36, 44, 52-55] a fotoreaktor s tenkým filmem, který plní funkci jak generátoru, tak separátoru. Tento typ generátoru obsahuje vertikální centrální křemennou tyč, na kterou je vzorek čerpán, čímž je získán tenký kapalný film. [44, 48] Dalším řešením je UV výbojkou modifikovaná mlžná komora. Běžně zmlžený aerosol je vystaven UV záření, které je vysíláno ze rtuťové výbojky. Díky UV záření byla zesílena intenzita signálu minimálně 40x. [30, 31, 56]. Za zmínku stojí také vysoce účinné generátory. Reakční trubice těchto generátorů byla vyrobena ze syntetického křemene s vysokou propustností pro UV záření i při 185 nm. [33-35, 53].

Ani UV-PVG se nevyhnul novodobý trend zmenšování experimentálního uspořádání. Za pomoci mikrofluidního zařízení, které bylo na bázi PMMA substrátu, bylo dosaženo významného zmenšení experimentální aparatury [52, 57, 58]. Bylo zjištěno, že toto miniaturní uspořádání lze následně využít pro stanovení anorganických specií selenu ve vzorcích vody. [57]. Kanálky v mikrofluidním zařízení, kterými protéká vzorek, byly vytvořeny pomocí laseru. [58] Dalším příkladem takto zmenšeného uspořádání je miniaturizovaný fotoreaktor využívající fotokatalytických schopností nanočástic. Byly testovány dva systémy pro stanovení selenu, a to na bázi stříbrem modifikovaného oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého. [23]

4 PRACOVNÍ PODMÍNKY

Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků, musí být optimalizovány pracovní (experimentální) podmínky. Klíčovým parametrem je především doba ozařování vzorku, která je dána délkou reakční cívky a rychlostí, jakou je čerpán vzorek. Důležité je také složení a koncentrace přítomného fotochemického činidla. Právě fotochemické činidlo slouží k účinnější redukci analytu na těkavou sloučeninu. Zásadní je také průtoková rychlost plynů nebo koncentrace aditiv. Pak může být doba ozařování definována pomocí průtokové rychlosti nosného plynu. Optimální pracovní podmínky jsou závislé na druhu analytu, typu experimentálního uspořádání a způsobu detekce. [43]

4.1 Délka ozařování

Délka ozařování je v praxi velmi různorodá. Záleží na použitém UV fotoreaktoru, jeho zdroji záření a na materiálu reakční cívky. Délka ozařování také závisí na druhu a koncentraci analytu a fotochemického činidla. Průtoková rychlost se volí většinou v řádu jednotek ml min^{-1} . Pokud se zavádí nosný plyn před UV fotoreaktor, pak záleží také na jeho průtokové rychlosti. Optimální průtoky plynů jsou mezi 20-100 ml min^{-1} . [3, 31, 48]

Snadno lze redukovat například rtuť, které při určitých podmínkách stačí ozařování po dobu několika sekund (např. 20 s). [44, 48, 54, 59] Bylo zjištěno, že v následujícím pořadí: $\text{Te(IV)} > \text{Sb(III)} > \text{As(III)} > \text{Bi(III)}$ klesá účinnost generování v dávkovém uspořádání. Výsledky některých autorů ukázaly, že použití složitějších organických kyselin jakožto fotochemických činidel, vyžaduje delší dobu ozařování [3, 16, 24]

Délka reakční cívky se volí na základě použitého materiálu. Například pro křemen by mohla stačit kratší reakční cívka, protože lépe propouští UV záření. Ovšem musí být použity stejné parametry, jako je vnitřní a vnější průměr kapiláry, použití stejného zdroje záření nebo stejná rychlost čerpání vzorku. [22, 44, 54] Cívka bývá dlouhá kolem 25 centimetrů. [21, 22, 24, 36, 44, 46, 54, 55]. Pokud je cívka zhotovena z PTFE, její délka se pohybuje kolem jednotek metrů a ozařování trvá kolem desítky sekund až minut. [2, 12-14, 28, 60] Pokud je aparatura zapojena v dávkovém uspořádání, tak je většinou vyžadováno delší ozařování. [19, 20] Bylo zjištěno, že pokud je vzorek vystaven krátkému ozařování, nemusí proběhnout generování těkavých forem analytu dostatečně účinně. Naopak pokud je vzorek vystaven příliš dlouhému záření, může dojít důsledkem rozkladných reakcí ke ztrátám těkavých produktů. Proces UV-PVG je vlastně určité soupeření mezi syntézou a dekompozicí. [14, 22]

4.2 Organická fotochemická činidla

Organická fotochemická činidla hrají poměrně důležitou roli v technice UV-PVG. Záleží na jejich koncentraci a typu. Ozařováním nejspíš vznikají reaktivní radikály, které řídí redukci analytu a tím pádem slouží jako donory elektronů. K redukci jsou používány různé nízkomolekulární organické kyseliny, zejména pak kyselina mravenčí nebo octová. Byly vyzkoušeny i jiné kyseliny, které měly ovšem nižší účinnosti, jako například kyselina propionová, malonová [3, 12-14, 16, 22, 26, 49], máselná, šťavelová nebo citronová. [16, 19, 26, 54]

Kromě kyselin byly použity také alkoholy, jako například methanol nebo ethanol. [44, 61] Byly testovány také aldehydy, například formaldehyd či acetaldehyd. [22, 49, 54] Při stanovení rtuti může být použit merkaptoethanol.[62, 63]

Každá organická kyselina je vhodná pro stanovení jiného prvku (prvků). Odlišné je i rozmezí koncentrací, které je použito pro jednotlivá stanovení. Při experimentech Zhenga a spol. [48] na tenkovrstvém UV fotoreaktoru bylo zjištěno, že kyselina octová je vhodnější ke stanovení hydridotvorných iontů prvků jako například As(III), Sb(III), Bi(III). Kyselina mravenčí je naopak vhodnější pro generování těkavých specií železa, kobaltu, nebo niklu. Tuto teorii potvrdil ve své další publikaci Zheng a spol. [24] Bylo zjištěno, že pro těkavé formy arsenu, antimonu a bismutu byla vhodnější kyselina octová, pouze pro tellur byla příznivější kyselina mravenčí. Ostatní autoři se shodli na použití kyseliny octové pro stanovení jodu. [30, 31, 64] Pro selen a rtuť byly zjištěny různé výsledky, proto jsou používány obě kyseliny, avšak u rtuti se upřednostňuje kyselina mravenčí. [43]

Zhodnocení koncentrací organických činidel je ovšem obtížnější. Tato koncentrace je ovlivňována koncentrací analytů, které chceme stanovit. Podstatou UV-PVG je patrně vznik radikálů, které pak slouží ke konverzi analytu na těkavé sloučeniny. Abychom získali dostatečný počet radikálů, musí být v reakční směsi přítomna kyselina o vhodné koncentraci. Ovšem nadbytek této kyseliny způsobí snížení účinnosti. Jedno z možných vysvětlení nabídl Zheng a spol., [24] že ke snížení účinnosti může docházet důsledkem soutěživých reakcí mezi vyšší rekombinací radikálů a vznikem nových organických sloučenin, které vznikly z těchto radikálů. Jiné vysvětlení nabízí tým da Silvy. [65] Intenzivní absorpce UV záření těmito kyselinami může zapříčinit pokles signálu při vysokých koncentracích organických kyselin, čímž se omezí hloubka průniku UV záření do roztoku a tím se sníží účinnost celého procesu. V takovém případě je nezbytné snížit průtokovou rychlost roztoku. Dále bylo zjištěno, že když do vzorků alkoholu není přidávána žádná organická kyselina, tak generování Hg(0) stále probíhá, ale s menší účinností, než jaká by byla zaznamenána v přítomnosti těchto kyselin. [54]

4.3 Fotokatalyzátory

Při speciální analýze selenu lze použít polovodičový fotokatalyzátor. Nejčastěji se využívá oxid titaničitý. [22, 28, 57, 58, 66] Ten je často používán jako katalyzátor ke zvýšení účinnosti fotokatalytického rozkladu organických polutantů v procesech úpravy

vody. Mezi hlavní funkce fotokatalyzátoru se řadí zpřístupnění hydridově neaktivních specií selenu UV fotochemickému generování těkavých sloučenin. Díky tomu lze těkavé sloučeniny generovat nejenom ze Se (IV), ale také Se (VI) a dalších sloučenin selenu např. některých seleno-aminokyselin. Oxid titaničitý se může ke vzorku přidávat buď ve formě suspenze [28], nebo se předem na vnitřním povrchu cívky vytvoří tenký film nano částic oxidu titaničitého. [22, 66] V některých případech byla účinnost naopak mírně snížena, a to pravděpodobně kvůli snížení účinnosti fotolýzy organické kyseliny v důsledku rozptylu a zastínění UV zdroje nano částic oxidu titaničitého. [24]

Byl testován také oxid titaničitý, který byl modifikován vzácnými kovy, například stříbrem nebo oxidem zirkoničitým. [23] U ostatních hydridotvorných prvků jako As(III), Sb(III), Bi(III) a Te(IV) po přidání fotokatalyzátoru z oxidu titaničitého nebyla pozorována lepší účinnost, naopak došlo k nepatrnému poklesu. Účinnost UV-PVG nebyla zlepšena ani pro As(V), Sb(V). Přídavek fotokatalyzátoru může, kromě UV-PVG selenového kationtu, pomoci UV-PVG hydridově neaktivního tellurového kationtu. [24]

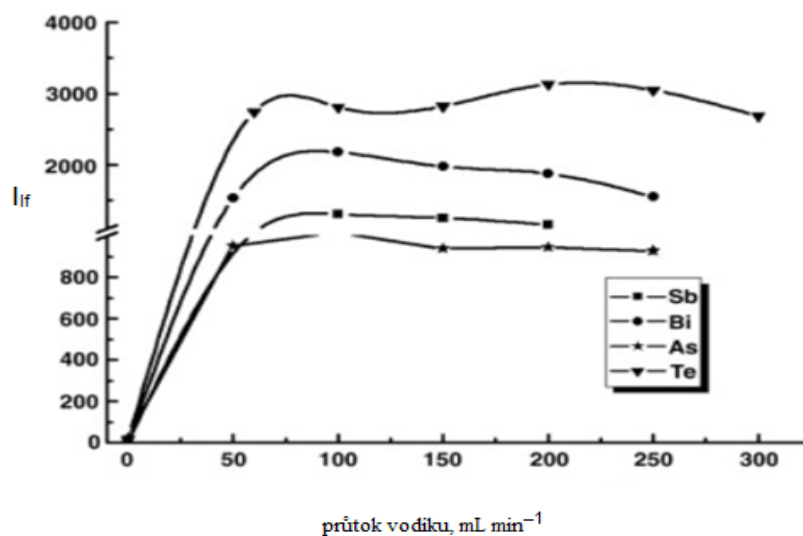
Bylo také zjišťováno spojení UV-PVG rtuti a oxidu titaničitého. [38, 42, 44, 54, 67] Bylo dokázáno, že odezva se zvýšila, když se do reakce přidal oxid titaničitý. [44] Pokud byl oxid titaničitý modifikovaný stříbrem, došlo ke zvýšení analytického signálu přibližně o 45 % oproti signálu bez přítomnosti katalyzátoru. Bylo také dosaženo relativně nízkých mezí detekce. [42]

4.4 Nosný plyn a pomocné plyny

Nejčastěji se jako nosný plyn používá argon, méně často pak dusík [61] nebo helium. Nosný plyn se zavádí před separátor fází, za separátor fází, před UV generátor, nebo je možné zavádět nosný plyn i na obě místa. Hlavní roli v případě nosného plynu hrají průtoková rychlost a druh nosného plynu. Tyto vlastnosti mají velký vliv na separaci plyn-kapalina, na atomizační proces a přenos analytu. [14, 48]

Mezi hlavní funkce nosného plynu patří minimalizace sorpce na vnitřním povrchu transportní trubice a udržování reakční teploty například při záchytu v grafitovém atomizátoru. [18] Pro AAS stačí zvolit průtok kolem desítek ml min^{-1} a pro AFS a ICP detektory kolem stovek ml min^{-1} . I když použití velkého průtoku nosného plynu vede ke snížení šumu, dochází také ke snížení citlivosti stanovení prvku. [7] Příliš velké množství nosného plynu způsobuje zředění a je snížen analytický signál. [48]

Optimální průtoková rychlost nosného plynu se liší pro krok UV-PVG a pro krok detekce. Výslednou hodnotu určíme kompromisem požadavků v těchto krocích. Pokud používáme techniky jako QF-AAS nebo AFS, musí být přidáváno malé množství vodíku do proudu nosného plynu, protože ke kompletní atomizaci v křemenném atomizátoru je potřeba více vodíku, než jej vzniká během UV-PVG. Mluvíme o jednotkách až desítkách ml min^{-1} . Pokud by byl průtok vodíku příliš nízký, nebylo by možné těkavé látky úplně atomizovat. Naopak vlivem velkého průtoku dochází ke zředění. Například u Bi(III), jak lze pozorovat na obr. 4. [22,24] Většinou je ale průtok vodíku výrazně menší než průtok argonu. Vodík se doplňuje do všech systémů, kde je potřeba atomizaci. Tedy v křemenném atomizátoru nebo v různých formách miniaturizovaného difúzního atomizátoru, které se používají především v AAS a AFS [24-26] Nadměrné množství vodíku způsobuje také například nestabilitu plazmatu. Při procesu UV-PVG s organickými kyselinami vzniká pouze malé množství vodíku, což se dá považovat za výhodu a stabilita plazmatu je zlepšena. [22]



Obr. 4: Vliv průtoku vodíku na odezvu AFS během UV-PVG roztoků obsahujících 50 ng ml^{-1} analytu, převzato a upraveno z [24]

4.5 Anorganické látky v reakční směsi

Anorganické kyseliny jako kyselina chlorovodíková, dusičná nebo sírová mají široké využití. Jsou používány nejen jako reakční média při konvenčním chemickém generování, ale také při konzervaci, přípravě vzorků jako oxidační nebo solubilizační činidla. [18, 21, 24] Při studiu vlivu přítomnosti těchto kyselin a jejich solí na účinnost

UV-PVG [2, 12-14, 18, 21, 22, 24, 26, 40] bylo zjištěno, že pokud je přidávána kyselina dusičná, dusičnanové nebo dusitanové ionty o koncentraci 10 až 30 mmol l⁻¹, je zvýšen analytický signál selenu až trojnásobně. [14] Tento fakt ovšem platí jen pro systém s kyselinou mravenčí. V kyselině octové byl naopak zaznamenán pokles signálu kvůli dusičnanovému a dusičitanovému aniontu. Zvýšení analytického signálu díky dusičnanovému a dusičitanovému aniontu pro selen v kyselině mravenčí byl popisován i v dalších publikacích. Intenzita signálu je výrazně zvýšena přítomností pouze aniontu dusičitanového. [2, 12, 13, 22] Ovšem u hydridotvorných prvků [24] a přechodných kovů (rtuť [40, 49], železo [21], nikl [18, 26]) nebyl tento jev se zvýšením signálu pozorován.

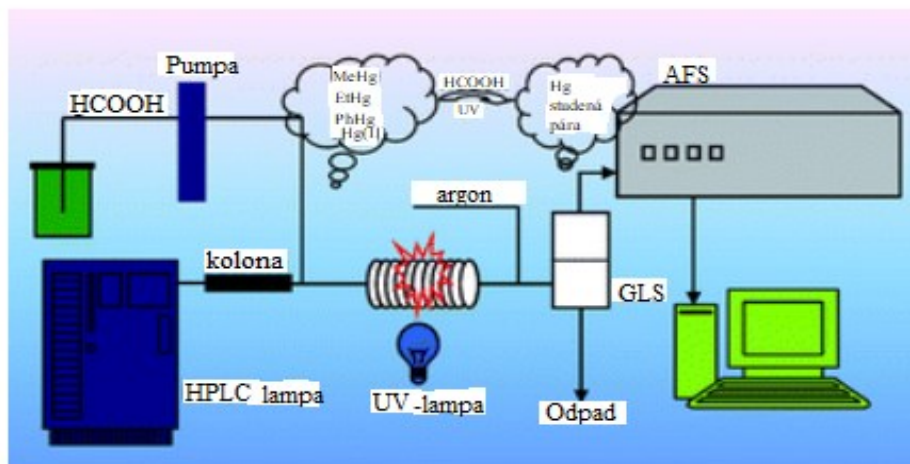
5 NEJČASTĚJI STANOVOVANÉ PRVKY

5.1 UV-PVG stanovení rtuti

V posledních letech se rtuť stala jednou z nejvíce stanovovaných analytů pomocí UV-PVG. UV fotochemickou redukcí lze ze sloučenin získat Hg(0). Při laboratorní teplotě má Hg(0) relativně vysokou tenzi par a tyto páry je možné detegovat bez nutnosti atomizace. Páry rtuti mohou být generovány jak z anorganických rtuťnatých kationtů [36, 37, 38, 40, 49, 50, 54, 59, 63, 65, 67-70] tak i z organických specií. Jedná se konkrétně o methylrtuť [36-38, 40, 45, 50, 59, 62, 63, 65, 67, 69, 70] ethylrtuť [63, 65, 67, 69, 70] nebo fenylrtuť. [63, 67, 70, 71]

Při rozkladu organických specií je nejčastěji používána kyselina mravenčí. UV-PVG je vhodné také ke speciální analýze rtuti. Nejčastěji byl analyzován celkový obsah rtuti a methylrtuti nebo rtuťnatého kationtu s methylrtutí. Pokud je stanovován celkový obsah rtuti, rtuťnatý kationt i methylrtuť mohou být převedeny na Hg(0). [36-38, 40, 59, 62]

Při stanovení celkové koncentrace rtuti nebo při využití selektivního generování nebylo zapotřebí chromatografie, ovšem současné stanovení více organických specií vyžadovalo separaci na chromatografické koloně, jak můžeme pozorovat na obr. 5. Při využití separace vystupovalo UV-PVG jako derivatizační jednotka, a to mezi vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií a prvkově specifickým detektorem. [63, 67, 69, 70] Derivatizace je používána zejména pro zvýšení citlivosti, rozlišení, zamezení sorpce v koloně nebo pro uskutečnění detekce či separace jako takové.

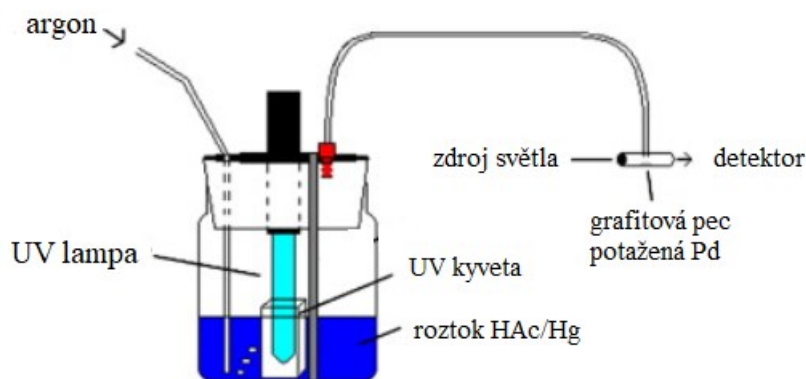


Obr. 5: Zapojení aparatury GLS: separátor plyn – kapalina, převzato a upraveno z [69]

Byla prováděna také speciální analýza rtuti za přítomnosti oxidu titaničitýho. Při tomto pokusu byl pro online generování par rtuti použit systém s oxidem titaničitým. [67] Byly prováděny pokusy i bez tohoto katalyzátoru. Jako fotochemické činidlo v mobilní fázi u těchto demonstrací byla použita kyselina octová a 2-merkapt ethanol. [63, 69, 70]

Další metoda, která byla testována, bylo propojení ultrazvuku a UV záření. Tato metoda se ukázala jako velmi účinná, jelikož k rychlé redukci rtuti na $\text{Hg}(0)$ docházelo při UV ozařování, zatímco rychlý přenos z roztoku vzorku do plynné fáze bylo dosaženo pomocí ultrazvukového záření.[40-42]

Za účelem zvýšení citlivosti stanovení byl v roce 2009 proveden záchyt vygenerované páry rtuti panem Maddenem a Fitzgeraldem. Rtuťová pára, která byla generovaná ultrafialovou fotolýzou, byla zachycena v grafitové kyvetě potažené palladiem (obr. 6), což znatelně zlepšilo detekční limit této metody. Bylo prokázáno, že zachycení rtuti produkované UV fotolýzou standardu rtuti v kyselině octové poskytuje významné snížení detekčního limitu ve srovnání s podobným dříve uváděným systémem v případě, že nedochází k zachycení. Tato metoda eliminuje potřebu chemického redukčního činidla a snižuje produkci odpadu ve srovnání s tradičními chemickými metodami generování studených par. Nevýhodou pro některé aplikace může být pomalá analýza a relativně nízká přesnost. Čas analýzy se může zlepšit použitím vhodného stálého modifikátoru. Palladium má však výhodu, že je snadno dostupné ve většině analytických laboratořích. [20]



Obr. 6: Znázornění zapojení atomizátoru, převzato a upraveno [20]

Publikace autora Wu a jeho týmu se věnovala srovnání analytických metod, které jsou používány ke generování studených par rtuti v kombinaci s ICP-MS. Jako redukční činidlo pro stanovení rtuti byl použit chlorid cínatý, tetrahydroboritan draselný a kyselina mravenčí. Poté byly analytické metody porovnány na základě citlivosti, limitu detekce a tolerance vůči interferencím. Přesnost jednotlivých metod byla ověřována pomocí certifikovaných referenčních materiálů. Bylo zjištěno, že UV-PVG s ICP-MS za přítomnosti kyseliny mravenčí byla nejlepší volbou pro detekci rtuti kvůli malému vlivu interferencí. [71]

Dalším srovnáním se zabýval Han a jeho tým. Byla stanovována rtuť pomocí UV-PVG s AFS. Byly zjišťovány fotochemická činidla, a to nízkomolekulární alkoholy (methanol), aldehydy (formaldehyd, acetaldehyd) a karboxylové kyseliny (kyselina octová, šťavelová nebo malonová). Bylo zjištěno, že pokud jsou v systému přítomny nanočástice oxidu titaničitého, tak je účinnost zlepšena s většinou z těchto činidel. Za optimalizovaných experimentálních podmínek byly limity detekce přibližně 0,02 - 0,04 $\mu\text{g l}^{-1}$. [54]

Příklady dosažených detekčních limitů spolu s druhem stanovovaného analytu a použitým organickým činidlem jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Příklady jednotlivých limitů detekce UV-PVG pro stanovení rtuti, převzato z [43]

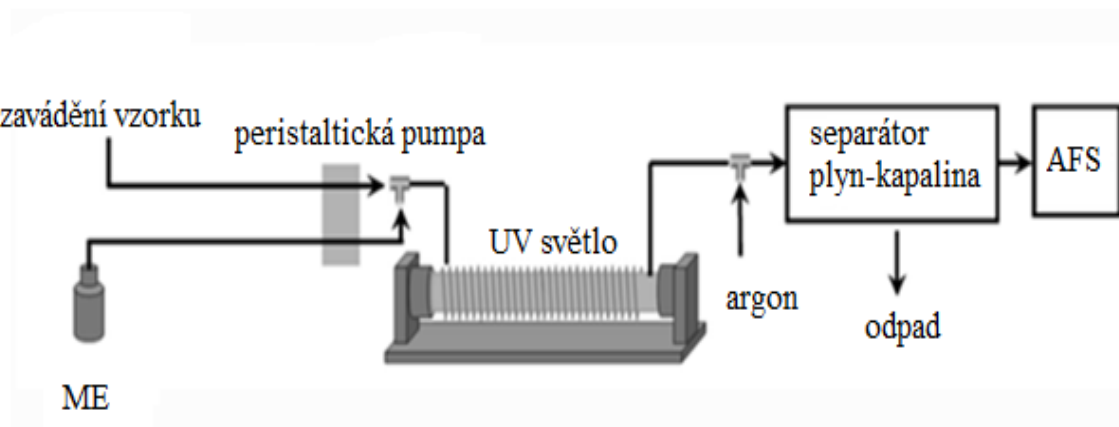
Stanovovaný analyt	Organické činidlo / fotokatalyzátor	Limit detekce [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Detekce	Literatura
Hg(II)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,6	QF-AAS	61
Hg(II)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,5	AAS	44
Hg(II)	HCOOH	0,01	AFS	49
Hg(II)	HCOOH	0,1	ICP-AES	48

Specie rtuti se často stanovují v různých biologických matricích, jako například mořských rybách, [62, 63, 69, 70, 72] v moči, [38] v geologických vzorcích, [55] ve víně nebo likérech, [44] ve vodě [36, 49, 54, 59] nebo v ropných derivátech [61] Následně jsou blíže popsány některé z nich.

5.1.1 Speciační analýza rtuti v mořských rybách

Byl vyvinut nový systém generování těkavých par pro rtuťové specie založené na ozařování merkaptoethanolu (ME) UV zářením, který poskytl účinný způsob zavádění vzorku pro atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS). Ke stanovení byl použit vzorek tuňáka. Byl použit atomový fluorescenční spektrometr. Během experimentů byla použita peristaltická pumpa a jako zdroj záření nízkotlaká rtuťová výbojka obklopená PTFE trubicí (obr. 7). Ta byla použita jako jednotka pro vkládání vzorků pro AFS on-line fotolýzu a pro generování rtuti.

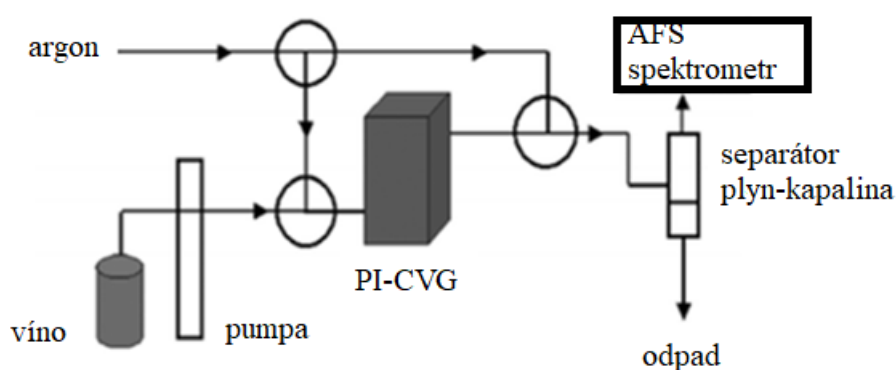
Každá část spojovacího systému byla připojena k PTFE trubicím. Limity detekce pro rtuťnatý kationt a methylrtuť se pohybovaly kolem $50\text{--}60 \text{ pg ml}^{-1}$. Předběžná zkoumání mechanismu tohoto nového systému generování páry byla založena na studiích GC-MS a IR. Tento nový systém poskytuje atraktivní alternativní metodu generování studených par rtuti ve srovnání s jinými vyvinutými systémy CVG s například tradičním systémem tetrahydroboritan draselný/hydroxid sodný-kyselina.[62]



Obr. 7: Experimentální uspořádání, převzato a upraveno z [62]

5.1.2 Analýza rtuti ve vzorcích vína a likérech

Pro detekci stopové koncentrace rtuti ve vzorcích vína metodou AFS byla navržena nová unikátní metoda. Jelikož podstatnou část vzorku tvořil alkohol, tak matrice sloužila zároveň jako fotochemické činidlo. Fotochemický reaktor, který je zobrazen na obr. 8 se skládá z vinuté křemenné trubice. Uvnitř nádoby je vysokotlaká výbojka. Ta je nádobou chráněna před chladicí vodou. Rtuť byla stanovena metodou PI-CVG. S ultrafialovým zářením může ethanol, jakožto matrice vzorku, redukovat sloučeniny rtuti nebo ionty na $\text{Hg}(0)$, která je následně vedena pomocí nosného plynu do atomového fluorescenčního spektrometru a zde měřena. Za optimalizovaných experimentálních podmínek bylo zjištěno, že LOD pro rtuť s ethanolem je 70 pg ml^{-1} .



Obr. 8: Znázornění aparatury, převzato a upraveno z [44]

Metoda přidavku standardu byla použita pro analýzu reálných vzorku. Metoda se jeví jako velmi citlivá, jednoduchá (bez předběžné úpravy vzorku), rychlá a není příliš drahá. Je nejvhodnější pro generování rtuti ze vzorků obsahujících alkohol a očekává se, že bude mít široké uplatnění v analýze vín a likérů. [44]

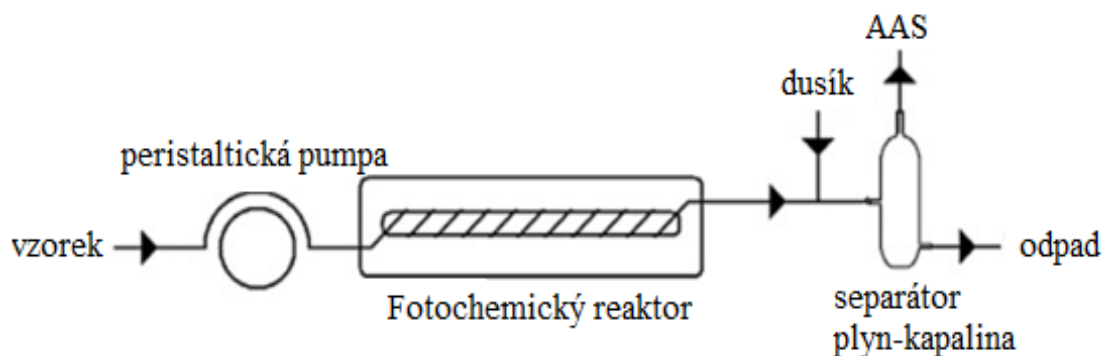
5.1.3 Analýza rtuti v ropných derivátech

V jiné práci se vědci zabývali stanovením rtuti v naftě a ropném kondenzátu. Byl použit fotochemický reaktor, který se skládal ze spirálových křemenných trubic, které byly obaleny kolem nízkotlaké rtuťové výbojky. Vzorky byly hnány přes fotochemický reaktor pomocí peristaltického čerpadla (obr. 9). Do potrubí za fotochemický reaktor byl zaveden proud dusíku, který nesl těkavé látky.

Vzorky byly čerpány fotochemickým reaktorem jako mikroemulze a vytvořené těkavé sloučeniny byly vedeny do křemenné trubice pro měření atomové absorpce. Byly zkoumány všechny parametry systému, jako jsou příprava vzorku, organický prekursor, průtok vzorku, průtok nosného plynu a vyhodnocení režimu měření signálu. Mikroemulze byly připraveny smícháním vzorků s propan-1-olem a malým množstvím vody. Bylo zkoumáno, jestli je k tvorbě těkavých par potřebná organická kyselina s nízkou molekulovou hmotností a bylo zjištěno, že samotný propan-1-ol je dostatečně účinný pro tvorbu těkavých sloučenin rtuti. Citlivost byla pro organické i anorganické standardy téměř stejná.

Byl získán limit detekce $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$, který byl vypočtený pro vzorek použitý v mikroemulzi (1,0 ml). Byly analyzovány různé vzorky nafty a ropného kondenzátu. Ve vzorcích nafty nebyla zjištěna žádná rtuť vzhledem k limitu detekce. Ve vzorcích ropných kondenzátů se koncentrace pohybovaly v rozmezí 76 až $105 \mu\text{g l}^{-1}$. Přesnost byla vyhodnocena stanovením výtěžků anorganických a organických specií rtuti přidanych do vzorků, přičemž byly získány hodnoty v rozmezí 92 až 113 %.

Tato metoda s použitím QF-AAS byla rychlá, jednoduchá a umožňovala přímou analýzu nafty a ropného kondenzátu se sníženým množstvím činidel.[61]



Obr. 9: Experimentální uspořádání systému, převzato a upraveno dle [61]

5.2 UV-PVG stanovení selenu

Při počátcích vývoje metody UV-PVG byl jako modelový prvek stanovován právě selen a řadí se mezi nejčastěji stanovované (spolu se rtutí) i v současné době. Nejvíce se v dnešní době provádí speciální analýza, která je činěna buď s chromatografickou separací, [23, 28, 57, 58] která je prováděna před samotným měřením, nebo bez chromatografie s úpravou experimentálních podmínek tak, aby bylo dosaženo selektivního generování pouze z vybraných specií. [22, 66]

Nejčtenější je speciální analýza Se(IV) a Se(VI) z anorganických specií. Z organických specií zase selenocysteinu a selenomethioninu. Ve speciální analýze je nutná přítomnost katalyzátoru, nejčastěji oxidu titaničitého, ale bylo testováno i UV-PVG založené na alternativních fotokatalyzátorech, například stříbrem modifikovaným oxidem titaničitým a oxidem zirkoničitým. [23]

K prekoncentraci vzorku a zvýšení citlivosti bylo spojeno UV-PVG s elektrotermickou atomizací a byla uplatněna extrakce do kapky. To znamená, že do kapky vodného roztoku palladnatého kationu byly zachytávány těkavé sloučeniny selenu. [19]

Další využití našlo UV-PVG kombinované s „collect and punch“ ICP-MS technikou. Vygenerované těkavé sloučeniny byly předem shlukovány ve skleněné komoře a až poté vstříknuty do plazmového zdroje. [57] Zkoumáno bylo také spojení UV fotolýzy s ultrazvukovou nebulizací pro generování hydridových prvků (například selen, cín, bismut, arsen), rtuťové páry a kadmiových specií [68]

Byly analyzovány jak standardní roztoky selenu, tak vzorky z praxe. Selen byl stanovován například v přírodních, [2, 13, 14, 22, 27, 28, 57, 58, 60] ale i minerálních

vodách, nebo v potravinových doplňcích jako jsou kvasnice nebo sůl. [22, 23] Některé příklady jsou podrobněji uvedeny níže. Selen byl stanovován také v biologických vzorcích společně s železem a niklem. Byla využita metoda zvaná izotopová zředovací hmotnostní spektrometrie. [46]

Detekční limity jsou různé, záleží na použitém UV-fotoreaktoru, systému detekce a experimentálních podmínkách. Detekční limit pro selen se pohybuje nejčastěji v jednotkách až stovkách ng l^{-1} , Jednotlivé detekční limity jsou opět uvedeny v tab. 2.

Při speciální analýze za použití čipových katalyzátorů je dosažen vyšší signál pro Se(IV) a Se(VI), než jaký je dosažen při konvenčním chemickém generování. [57]

Tab. 2: Příklady limitů detekce UV-PVG pro stanovení selenu, převzato z [43]

Stanovovaný analyt	Organické činidlo / fotokatalyzátor	Limit detekce [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Detekce	Literatura
Se(IV)	HCOOH/Ag-TiO ₂	3,6	AFS	23
Se(IV)	CH ₃ COOH	0,09	ICP-AES	48
Se(IV), Se(VI)	HCOOH/TiO ₂	0,0008	AFS	27

5.2.1 Stanovení selenu v kuchyňské soli

Pro speciální analýzu Se(IV) a Se(VI) byla navržena jednoduchá, ale velmi citlivá metoda UV-PVG. Reaktor sestává z vinuté křemenné výbojové trubice. V této práci je hlavním rozdílem, oproti předchozímu experimentálnímu uspořádání, přítomnost kondenzátoru, který je připojen k UV-PVG a má dvě hlavní funkce. První funkcí je zabránit ztrátě vody z reaktoru tak, aby při zvyšování teploty zůstalo stejné reakční médium. Druhou je stabilizace reakční teploty.

Při nízké teplotě může být fotochemicky přeměněn pouze Se(IV) na těkavé specie selenu, a to se používá pro jeho selektivní stanovení. Při použití vroucí vodní lázně s nanočásticemi oxidu titaničitého jako katalyzátoru mohou být Se(IV) i Se(VI) fotochemicky přeměněny na těkavé specie selenu, čímž se stanoví celková koncentrace specií selenu. Proto může být koncentrace Se(VI) vypočtena z rozdílu mezi koncentrací celkového selenu a koncentrací Se(IV).

Byly zkoumány optimální reakční podmínky a instrumentální parametry. Meze detekce se pohybují od 0,02 do 0,1 ng ml⁻¹, v závislosti na druhu organické kyseliny a detektoru. Přesnost metody byla ověřena stanovením Se(IV) v referenčním vzorku vody.

Analyzovány byly skutečné vzorky kuchyňské soli, odpadní vody a minerální vody. Jedná se o jednoduchou, vysoce selektivní, citlivou a levnou metodu pro speciální analýzu selenu. [22]

5.2.2 Stanovení selenu ve vodě

V této studii byla zkoumána speciální analýza za použití čipu založená na PMMA pro odpařování jak Se(IV), tak Se(VI) bez použití redukčních činidel. Vzhledem k tomu, že trubice měla sklon k zamotání, byly komory nahrazeny mikrosoučástkou. Tím byl navrhovaný systém kompaktnější a robustnější. Spojením s HPLC separací a detekcí ICP-MS byl spojovací systém vhodný pro stanovení stopových anorganických specií selenu ve vzorcích vody.

Bylo pozorováno zvýšení intenzity signálu jak Se(IV), tak Se(VI) v rozmezí pH od 2,0 do 5,0 v důsledku silných interakcí mezi speciemi selenu a nano částicemi oxidu titaničitého. Bylo zjištěno, že tvorba těkavých sloučenin selenu se zvyšuje se zvyšujícím se pH reakčního prostředí v rozmezí pH 2,0 – 5,0. Dále bylo zjištěno, že pokles intenzity signálu pro Se(IV) způsobený nadměrným množstvím kyseliny mravenčí je výraznější než pro Se(VI). Limit detekce pro Se(IV) byl 0,0049 µg l⁻¹ a pro Se(VI) 0,0039 µg l⁻¹.

Na základě analytických výsledků byla zjištěna vysoká účinnost přeměny Se(IV) a Se(VI) na těkavé specie, ale také vynikající spolehlivost pro provedení speciální analýzy selenu ve vzorcích vody. Byla to zřejmě první studie, kdy byl polymerní materiál, jako je PMMA, použit k výrobě fotoreaktoru na bázi čipů pro generování anorganických sloučenin selenu. [57]

5.3 UV-PVG stanovení dalších prvků

Jak již bylo zmíněno výše, nejčastěji je stanovována rtuť a selen. Dále je možné stanovit prvky tvořící hydridy, jako je například arsen, bismut, tellur, cín olovo nebo kadmium. [3, 24, 32, 48] V práci Zhenga a spol. [24] bylo zjištěno, že citlivost je, ve srovnání s chemickým generováním, o dost horší kvůli nedostačující účinnosti UV-PVG. Uvažovali i stejnou detekční techniku AFS. Pro prvky tellur, antimon nebo bismut byly

výsledky srovnatelné s chemickým generováním. Byly totiž získány nižší signály slepých pokusů u techniky UV-PVG.

Mezi další prvky, které byly stanovovány, patří například nikl [3, 15, 18, 26, 46, 48], kobalt [3, 25, 29, 48], železo [3, 21, 46-48], měď [3], wolfram [73] a molybden. [74] Při generování těkavých forem železa v přítomnosti organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností je potřebná doba ozařování asi 250 sekund. Ovšem tato dlouhá doba ozařování může vést k tvorbě četných bublin ve fotoreaktoru, pravděpodobně v důsledku tvorby plynných produktů fotolýzy, jako je vodík, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. [47]

Při stanovení kobaltu hraje důležitou roli reakční teplota. Se vzrůstající teplotou vzrůstá také signál. Maximální odezva byla získána při 40 °C. Teplota nad 40 °C signál snížila v důsledku rozkladu karbonylu kobaltu. [25]

Byly stanovovány také nekovy, nejčastěji pak jód [3, 30, 31, 64], chlor [75], brom [76] a síra. [3] Experimenty s generováním těkavých forem ušlechtilých kovů byly zatím zkoušeny jen okrajově. Mezi stanovované prvky patří stříbro, zlato, platina a rhodium. [3] Stanovení vzácných kovů probíhalo tak, že vzorky mořské vody byly obohaceny o známá množství analytů a smíchány s kyselinou mravenčí. Poté následovalo ozařování roztoku. [77] Některé příklady jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3: Příklady limitů detekce UV-PVG pro stanovení různých prvků [43]

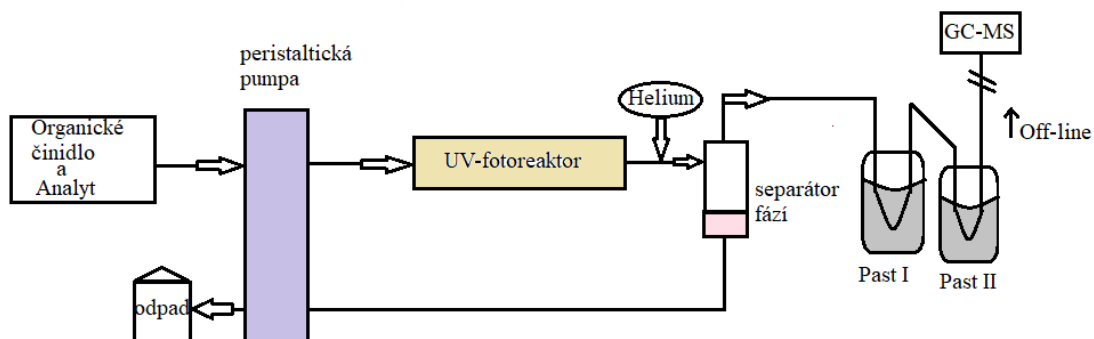
Stanovovaný analyt	Organické činidlo / fotokatalyzátor	Limit detekce [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Detekce	Literatura
Te(IV)	HCOOH	0,08	AFS	24
As(III)	CH ₃ COOH	0,5		
Sb(III)		0,2		
Bi(III)		0,1		
Co(II)	HCOOH	0,08	AFS	25

6 IDENTIFIKACE TĚKAVÝCH PRODUKTŮ

Identifikací těkavých produktů se zabývala celá řada autorů. Pro identifikaci byl využíván nejčastěji kryogenní záchyt ve spojení s plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem nebo plynovou chromatografií s indukčně vázaným plazmatem. Aparatura pro identifikace je sestavena ze systému tzv. U-trubic.

Na obr. 10 představují U-trubice ponořené v chladicí kapalině past I a II. V pasti I dochází k odstraňování vodních par, které zde mohou vzniknout. Past II je určena k zachytávání vygenerovaných těkavých sloučenin. Nosný plyn (většinou helium) je veden pastmi a nedochází k jeho kondenzaci. Po proběhnutí záchytu je past II z obou stran uzavřena a vyjmuta z chladicího média. Poté je injekční stříkačkou odebrána vzniklá plynná fáze a dána do detekčního systému. Chladicí médium či počet pastí se může u různých identifikací měnit. [43]

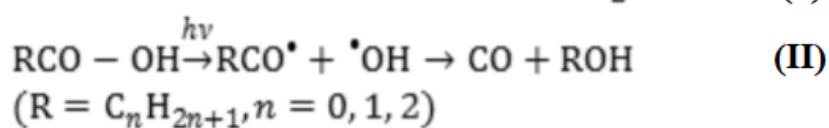
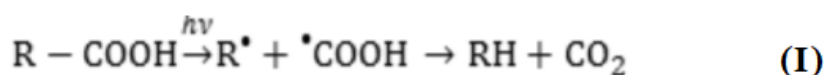
Například při stanovení arsenu [16] použijeme v pasti I suchý led a aceton při teplotě $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v pasti II tekutý dusík při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na rozdíl od identifikace niklu, [15] kdy v pasti I byl použit suchý led a methanol při teplotě $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v pasti II opět tekutý dusík při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 10: Schéma aparatury pro identifikaci těkavých sloučenin, převzato a upraveno z [43]

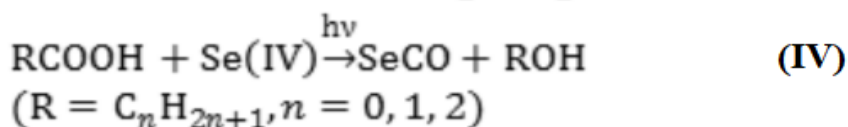
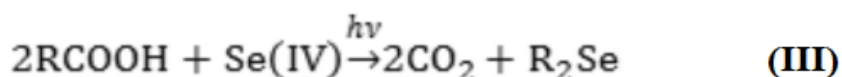
7 REAKČNÍ MECHANISMUS

Reakční mechanismus UV-PVG je kvůli složitému charakteru reakcí stále diskutován. [43] V publikacích [12–14] byla popsána tvorba těkavých specií selenu jako výsledek sledu celé řady reakcí. Bylo předpokládáno, že volné radikály vzniknou fotolytickým rozkladem organických kyselin. Radikály pak postupně redukují na specii prvku, který je sledován. Rozklad kyselin může postupovat dvěma způsoby a vznikají pak různé radikály, jak lze pozorovat na obr. 11 [43].



Obr. 11: Schéma rozkladu kyselin na radikály, převzato z [43]

Pokud je použita kyselina mravenčí jako fotochemické činidlo, pak jsou seleničité ionty redukcí převedeny na amorfnní selen a poté na selenovodík a selenokarbonyl, jak lze pozorovat na obr. 12 v jednotlivých rovnicích reakce. Pravděpodobnost reakce se snižuje, pokud jsou použity organické kyseliny s delším řetězcem. Produkty reakce jsou alkylové sloučeniny selenu.



Obr. 12: Redukce seleničitých na amorfnní selen a poté na selenid vodíku, převzato z [43]

V souvislosti se stanovením niklu, [15, 26] rtuti [36, 37] a arsenu [16] byl probírán také mechanismus reakce radikálu s ionty analytu. Kromě toho byl ale také předložen i alternativní mechanismus a mechanismus založen na základě výpočetních metod od Takataniho a spol., [78] který byl zaměřen na generování těkavých sloučenin selenu. [78] Jako počáteční krok těchto mechanismů byla zvolena fotolýza organických kyselin.

Produkty tohoto štěpení nejsou volné radikály, ale oxid uhelnatý, který vznikl rozkladem kyseliny mravenčí a keten, který vznikl kyseliny octové, jak lze pozorovat na obr. 13. Tyto produkty jsou také mnohem energeticky výhodnější než radikály. Pomocí těchto sloučenin se pak řídí redukci seleničitých iontů.



Obr. 13: Rozklad kyselin za vzniku oxidu uhelnatého, ketenu a vody, převzato z [76]

S předchozími informacemi se nejspíše shoduje také Bendl a spol., kteří navrhli postup při stanovení rtuti pomocí UV fotoreakce. Redukce rtuti probíhala v roztoku kyseliny octové a detekce byla provedena pomocí AAS. [79] V poslední řadě také v publikaci od Gua a spol. [15] zabývající se niklem bylo zjištěno, že k získání produktů mohou vést i jiné mechanismy.

Pokud budeme mít v systému fotokatalyzátor, nejčastěji oxid titaničitý, je generování vedeno jiným mechanismem. [80] Oxid titaničitý je oblíbeným fotokatalyzátorem kvůli jeho vysoké stabilitě, netoxicitě a jeho schopnosti opětovného použití po recyklaci z upraveného proudu vody. [81] Nejvíce se uplatňuje při UV-PVG selenu. Specie selenu dokáží za daných podmínek adsorbovat elektron, který byl uvolněn z katalyzátoru. Pro takové uvolnění je potřeba velké energie. Díky přijatému elektronu se mohou redukovat na Se(0). Na povrchu oxidu titaničitého může nastat také oxidace organických iontů.

Tan a spol. se ve svých publikacích detailně věnují generování selenu v kyselině mravenčí. [80, 82, 83] V publikacích byla zkoumána kinetika fotokatalytické reakce, vliv pH a počáteční koncentrace roztoku (složený z kyseliny mravenčí a seleničitého kationtu). Bylo zjištěno, že adsorpce jak seleničitých, tak i mravenčanových iontů na povrch oxidu titaničitého byla pro fotoredukci seleničitého kationtu na Se(0) zásadní. Se(0) je následně redukován na selenid vodíku, jakmile ionty selenu byly vyčerpány z roztoku. Dalším závěrem je, že ukládání částic selenu na oxid titaničitý bylo pozorováno pouze v přítomnosti kyseliny mravenčí.

Ve spojení s pH bylo zjištěno, že určuje množství vázaného selenu v daném čase, a tím ovlivňuje velikost vytvořených částic selenu a také množství těchto částic nanesených na oxid titaničitý. Pokud použijeme jako prekurzor Se(IV), získáme velké a sférické částice

selenu na různých místech oxidu titaničitým. Největší částice měřily 145 nm při pH 4. Pokud však zvolíme jako prekurzor Se(VI), budou získány menší a rovnoměrněji dispergované částice selenu. [83]

Jakmile byly ionty selenu vyčerpány z roztoku, Se(0) byl dále redukován na selenovodík. Vznik selenovodíku popsal ve své publikaci Kikuchi a Sakamoto. [84] Reakci lze rozdělit do tří kroků. První krok je redukce seleničitého aniontu na amorfni selen, druhým pak redukce amorfniho selenu na selenid a třetím je přenos selenidu z kapalné fáze do plynné fáze jako selenovodík. První krok této reakce je reakce nultého řádu omezená množstvím dopadajících fotonů. Důvodem, proč se amorfni selen redukuje na selenid fotokatalyzátorem oxidem titaničitým, lze vysvětlit modelem akumulace elektronů na povrch tohoto katalyzátoru.

Tan a spol. [85] se ve své publikaci věnovali také redukcí seleničitého kationtu se stříbrem modifikovaným oxidem titaničitým. Reakce probíhala (stejně jako v předchozích publikacích) ve třech krocích, kdy se ze seleničitého iontu stal amorfni selen a poté selenovodík. Bylo zjištěno, že za použití stříbrem modifikovaného oxidu titaničitým byl selenovodík generován současně během redukce seleničitého kationtu. To bylo vysvětleno tak, že katalyzátor poskytne elektrony selenu prostřednictvím stříbra, což zvýší hustotu elektronů v selenu, a tak selenovodík vznikne pomocí samoregulace selenu. Dále bylo zjištěno, že při 0,5% stříbrem modifikovaným oxidem titaničitým se rychlost redukce seleničitého kationtu zlepšila, při zkoumané hodnotě pH, v průměru o 10 % a že tato redukce i rychlost tvorby selenovodíku jsou nejvyšší při pH 3,5.

O reakčních mechanismech UV-PVG různých prvků (selen, nikl, rtuť, jód a další) byla napsána samostatná publikace Sturgeona a Grinbergové. [86] V této publikaci neprokázali, ani nevyvrátili žádný mechanismus, spíše spekulovali možná řešení. Nabídli spíše vodítko pro vědce, které by jednotlivé mechanismy zajímali a blíže se jim věnovali.

8 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo popsat techniku UV-fotochemického generování těkavých sloučenin, která je v analytické chemii považována za poměrně novou. Dále bylo cílem definovat jednotlivé techniky generování, jednotlivé složky generátorů a pracovní podmínky, mezi které se řadí délka ozařování, fotochemická činidla, fotokatalyzátory, typy nosného plynu a anorganické látky.

Bylo zjištěno, že mezi nejčastěji stanovované prvky patří selen a rtuť. U selenu se nejčastěji provádí speciální analýza Se(IV) a Se(VI) z anorganických specií. Z organických specií pak selenocystein a selenomethionin. Selen bývá stanovován hlavně ve vodách a potravinových doplňcích. Tato analýza je buď prováděna s chromatografickou separací, nebo úpravou pracovních podmínek.

U rtuti se nejčastěji stanovuje anorganická forma Hg(II) a z organických specií především methylртуť. Rtuť je stanovena hlavně v biologických vzorcích, jako jsou ryby a moč, nebo v likérech a ropných derivátech. Většina stanovení se obešla bez použití chromatografických metod, ale v některých případech naopak bylo nutné provést separaci na koloně.

V souvislosti s reakčním mechanismem bylo zjištěno, že existují mechanismy založené na výpočetních metodách, ale také alternativní mechanismy. Jako počáteční krok byla zvolena fotolýza organických kyselin na produkty oxid uhelnatý a keten, které jsou mnohem více energeticky výhodnější.

Cíle bakalářské práce byly tedy splněny.

9 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Sturgeon, R. E.; Mester, Z.: Analytical applications of volatile metal derivatives. *Applied Spectroscopy* **56**, 202-213 (2002).
- [2] García, M.; Figueroa, R.; Lavilla, I.; Bendicho, I.: On-line photoassisted vapour generation implemented in an automated flow-injection/stopped-flow manifold coupled to an atomic detector for determination of selenium. *Journal of Analytical Atom Spectrometry* **21**:6, 582-587 (2006).
- [3] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry. *Analytical Chemistry* **76**:8, 2401-2405 (2004).
- [4] Sturgeon, R. E.; Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Chemical vapor generation: are further advances yet possible? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**:4, 881-883 (2005).
- [5] Wu, P.; He, L.; Zheng, C.; Hou, X.; Sturgeon, R. E.: Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atom Spectrometry* **25**, 1217-1246 (2010).
- [6] Dedina, J.; Tsalev, D. L.: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Wiley, New York, (1995).
- [7] Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy* **103**, 652-660 (2009).
- [8] Ding, W.; Sturgeon, R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration. *Spectrochimica Acta*, Part B **51**, 1325-1334 (1996).
- [9] Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and bioanalytical chemistry* **388**:4, 743-751 (2007).
- [10] Brockmann, A.; Nonn, C.; Golloch, A.: New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **8**, 397-401 (1993).
- [11] Ding, W. W.; Sturgeon, R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**, 225-230 (1996).
- [12] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV light-mediated alkylation of inorganic selenium. *Applied Organometallic Chemistry* **17**, 575-579 (2003).
- [13] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Photochemical alkylation of

inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids. *Environmental Science & Technology* **37**, 5645-5650 (2003).

[14] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* **75**, 2092-2099 (2003).

[15] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV photosynthesis of nickel carbonyl. *Applied Organometallic Chemistry* **18**, 205-211 (2004).

[16] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Photochemical alkylation of inorganic arsenic : Part 1. Identification of volatile arsenic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 702-708 (2005).

[17] Nóbrega, J. A.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Gardner, G. J.; Brophy, C. S., Garcia, E. E.: UV photochemical generation of volatile cadmium species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 2519-2523 (2011).

[18] Zheng, C.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.: UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24**, 1452-1458 (2009).

[19] Figueroa, R.; García, M.; Lavilla, I.; Bendicho, C.: Photoassisted vapor generation in the presence of organic acids for ultrasensitive determination of Se by electrothermal atomic absorption spectrometry following headspace single-drop microextraction. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 1556-1563 (2005).

[20] Madden, J. T.; Fitzgerald, N.: Investigation of ultraviolet photolysis vapor generation with in-atomizer trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of mercury. *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 925-927 (2009).

[21] Zheng, C.; Sturgeon, R. E.; Brophy, C. S.; He, S.; Hou, X.: High-field UV-photochemical vapor generation of iron for sample introduction with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical Chemistry* **82**, 2996-3001 (2010).

[22] Zheng, C.; Wu, L.; Ma, Q.; Lv, Y.; Hou, X.: Temperature and nano-TiO₂ controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICPMS without chromatographic separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 514-520 (2008).

[23] Li, H.; Luo, Y.; Li, Z.; Yang, L.; Wang, Q.: Nanosemiconductor-based photocatalytic vapor generation systems for subsequent selenium determination and speciation with atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **84**, 2974-2981 (2012).

[24] Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R. E.: UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation. *Elements. Microchemical Journal* **95**, 32-37 (2010).

- [25] Deng, H.; Zheng, C.; Liu, L.; Wu, L.; Hou, X.; Lv, Y.: Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. *Microchemical Journal* **96**, 277-282 (2010).
- [26] Liu, L.; Deng, H.; Wu, L.; Zheng, C.; Hou, X.: UV-induced carbonyl generation with formic acid for sensitive determination of nickel by atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, **80**:3, 1239-1244 (2010).
- [27] Yang, W.; Gao, Y.; Wu, L.; Hou, X.; Zheng, C.; Zhu, X.: Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO₂ nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. *Microchimical Acta* **181**:1, 197-204 (2014).
- [28] Sun, Y. C.; Chang, Y. C.; Su, C. K.: On-line HPLC-UV/nano-TiO₂-ICPMS system for the determination of inorganic selenium species, *Analytical Chemistry* **78**, 2640-2645 (2006).
- [29] Grinberg, P.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Ferretti, A.: Generation of volatile cobalt species by UV photoreduction and their tentative identification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**:4, 583-587 (2008).
- [30] Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.: Ultra-trace determination of iodine in sediments and biological material using UV-photochemical generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B* **64**:3, 235-241 (2009).
- [31] Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.: Photochemical vapor generation of iodine for detection by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24**:4, 508-514 (2009).
- [32] McSheehy, S.; Guo X.; Sturgeon, R. E.; Mester Z.: Photochemical alkylation of inorganic arsenic Part 2. Identification of aqueous phase organoarsenic species using multidimensional liquid chromatography and electrospray mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**:8, 709-716 (2005).
- [33] Gao, Y.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Hou, X.; Zheng, C.; Yang, L.: Direct determination of trace antimony in natural waters by photochemical vapor generation ICPMS: method optimization and comparison of quantitation strategies. *Analytical Chemistry* **87**, 7996-8004 (2015).
- [34] Duan, H.; Gong, Z.; Yang, S.: Online photochemical vapour generation of inorganic tin for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**, 410-416 (2015).
- [35] Sturgeon, R. E.: Detection of bromine by ICP-oe- ToF-MS following photochemical vapor generation. *Analytical Chemistry* **87**, 3072-3079 (2015).
- [36] Zheng, C.; Li, Y.; He, Y.; Ma, Q.; Hou, X.: Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 746-750 (2005).

- [37] Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; Sturgeon, R. E.: Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 837-847 (2007).
- [38] Chen, K.; Hsu, I.; Sun, Y.: Determination of methylmercury and inorganic mercury by coupling short-column ion chromatographic separation, on-line photocatalyst-assisted vapor generation, and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1216**, 8933-8938 (2009).
- [39] He, C.; Cheng, G.; Zheng, C.; Wu, L.; Lee, Y. L.; Hou, X.: Photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of mercury by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods* **7**, 3015-3021 (2015).
- [40] López-Rouco, A.; Stanis, E.; Matusiewicz, H.; Lavilla, I.; Bendicho, C.: UV reduction with ultrasound-assisted gas-liquid separation for the determination of mercury in biotissues by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**:7, 1026-1029 (2008).
- [41] Matusiewicz, H.; Stanis, E.: Evaluation of high pressure oxygen microwave-assisted wet decomposition for the determination of mercury by CVAAS utilizing UV-induced reduction. *Microchemical Journal* **95**, 268-273 (2010).
- [42] Matusiewicz, H.; Stanis, E.: Evaluation of the Catalyzed Photo-Cold Vapour Generation for Determination of Mercury by AAS. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **23**:2, 247-257 (2012).
- [43] Rybíňová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.: UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chemické Listy* **109**:12, 930-937 (2015).
- [44] Li, Y.; Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hu, C.; Hou, X.: Sample matrix-assisted photo-induced chemical vapor generation: a reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 82-85 (2006).
- [45] Levy, I. K.; Mizrahi, M.; Ruano, G.; Zampieri, G.; Requejo, F. G.; Litter, M. I.: TiO₂-Photocatalytic Reduction of Pentavalent and Trivalent Arsenic: Production of Elemental Arsenic and Arsine. *Environmental Science & Technology* **46**:4, 2299-2308 (2012).
- [46] Zheng, C.; Yang, L.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.: UV photochemical vapor generation sample introduction for determination of Ni, Fe, and Se in biological tissue by isotope dilution ICPMS. *Analytical Chemistry* **82**, 3899-3904 (2010).
- [47] Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.; Gardner, G.: Identification of volatile iron species generated by UV photolysis. *Microchemical Journal* **105**, 44-47 (2012).
- [48] Zheng, C.; Sturgeon, R. E.; Brophy, C.; Hou, X.: Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation. *Analytical Chemistry* **82**, 3086-3093 (2010).

- [49] Hou, X.; Ai, X.; Jiang, X.; et al.: UV light-emitting-diode photochemical mercury vapor generation for atomic fluorescence spectrometry. *Analyst* **137**:3, 686-90 (2012).
- [50] Sturgeon, R. E.; Luong, V.: Photo- and thermo-chemical vapor generation of mercury *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **28**, 1610-1619 (2013).
- [51] Zhang, S.; Luo, H.; Peng, M.; Tian, Y.; Hou, X.; Jiang, X.; et al.: Determination of Hg, Fe, Ni, and Co by miniaturized optical emission spectrometry integrated with flow injection photochemical vapor generation and point discharge. *Analytical Chemistry* **87**, 10712-10718, (2015).
- [52] Shih, T. T.; Lin, C. H.; Hsu, I. H.; Chen, J. Y.; Sun, Y. C.: Development of a titanium dioxide-coated microfluidic-based photocatalyst-assisted reduction device to couple high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry for determination of inorganic selenium species. *Analytical Chemistry* **85**, 10091-10098 (2013).
- [53] Gao, Y.; Xu, M.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Shi, Z.; Galea, R.; et al.: Metal ion-assisted photochemical vapor generation for the determination of lead in environmental samples by multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry* **87**, 4495-4502 (2015).
- [54] Han, C.; Zheng, C.; Wang, J.; Cheng, G.; Lv, Y.; Hou, X.: Photo-induced cold vapor generation with low molecular weight alcohol, aldehyde, or carboxylic acid for atomic fluorescence spectrometric determination of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**:4, 825-830 (2007).
- [55] Su, Y.; Xu, K.; Gao, Y.; Hou, X.: Determination of trace mercury in geological samples by direct slurry sampling cold vapor generation atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta* **160**, 191-195 (2007).
- [56] Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Mester, Z.: UV/spray chamber for generation of volatile photo-induced products having enhanced sample introduction efficiency. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 263-265 (2006).
- [57] Shih, T. T.; Hsu, I. H.; Wu, J. F.; Lin, C. H.; Sun, Y. C.: Development of chip-based photocatalyst-assisted reduction device to couple high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry for determination of inorganic selenium species. *Journal of Chromatography A* **1304**, 101-108 (2013).
- [58] Shih, T. T.; Lin, C. H.; Hsu, I. H.; Chen, J. Y.; Sun, Y. C.: Development of a titanium dioxide-coated microfluidic-based photocatalyst-assisted reduction device to couple high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry for determination of inorganic selenium species. *Analytical Chemistry* **85**, 10091-10098 (2013).
- [59] Gao, Y.; Yang, W.; Zheng, C.; Hou, X.; Wu, L.: On-line preconcentration and in situ photochemical vapor generation in coiled reactor for speciation analysis of mercury and methylmercury by atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 126-132 (2011).

- [60] Chandrasekaran, K.; Ranjit, M.; Karunasagar, D.; Arunachalam J.: Determination of Selenium (IV) at Ultratrace Levels in Natural Water Samples by UV-assisted Vapor Generation -‘Collect and Punch’ -Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Atomic Spectroscopy* **29**:4, 129-136 (2008).
- [61] De Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; da Silva, M. M.: Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spektrometry. *Microchememical Journal* **110**, 227-232 (2013).
- [62] Yin, Y.; Qiu, J.; Yang, L.; Wang, Q.: A new vapor generation system for mercury species based on the UV irradiation of mercaptoethanol used in the determination of total and methyl mercury in environmental and biological samples by atomic fluorescence spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**:4, 831-836 (2007).
- [63] Yin, Y.; Liu, J.; He, B.; Shi, J.; Jiang, G.: Mercury speciation by a high performance liquid chromatography - atomic fluorescence spectrometry hyphenated system with photo-induced chemical vapour generation reagent in the mobile phase. *Microchimica Acta* **167**, 289-295 (2009).
- [64] Grinberg, P.; Mester, Z.; D’Ulivo, A.; Sturgeon, R. E.: Gas chromatography-mass spectrometric identification of iodine species arising from photo-chemical vapor generation. *Spectrochimica Acta, Part B* **64**, 714-716 (2009).
- [65] Da Silva, C. S.; Oreste, E. Q.; Nunes, A. M.; Vieira, M. A.; Ribeiro A. S.: Determination of mercury in ethanol biofuel by photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 689-694 (2012).
- [66] Suzuki, T.; Sturgeon, R. E.; Zheng, C.; Hioki, A.; Nakazato, T.; Tao, H.: Influence of speciation on the response from selenium to UV-photochemical vapor generation. *Analytical Science & Technology* **28**, 807-811 (2012).
- [67] Yin, Y.; Liang, J.; Yang, L.; Wang, Q.: Vapour generation at a UV/TiO₂ photocatalysis reaction device for determination and speciation of mercury by AFS and HPLC-AFS *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **22**:3, 330-334 (2007).
- [68] Matusiewicz, H.; Ślachciński, M.: Determination of Conventional Hydride (As, Bi, Sb, Se, Sn) and Cold Vapor (Hg, Cd) Generation Elements Ultrasonic Nebulization/UV Photolysis Vapor Generation Sample Introduction System for the in Reference Materials in the Presence of Acetic Acid by Microwave-Induced Plasma Spectrometry. *Spectroscopy Letters* **46**:5, 315-326 (2013).
- [69] Yin, Y.; Liu, J.; He, B.; Gao, E.; Jiang, G.: Photo-induced chemical vapour generation with formic acid: novel interface for high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry hyphenated system and application in speciation of mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 822-826 (2007).
- [70] Yin, Y.; Liu, J.; He, B.; Shi, J.; Jiang, G.: Simple interface of high-performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry hyphenated system for speciation

of mercury based on photo-induced chemical vapour generation with formic acid in mobile phase as reaction reagent. *Journal of Chromatography A* **1181**, 77-82 (2008).

[71] Wu, L.; Zheng, C.; Ma, Q.; Hu, C.; Hou, X.: Chemical Vapor Generation for Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews* **42**, 79-102 (2007).

[72] Covaci, E.; Angyus, S. B.; Senila, M.; Ponta, M.; Darvasi, E.; Frentiu, M.; Frentiu, T.: Eco-scale non-chromatographic method for mercury speciation in fish using formic acid extraction and UV–Vis photochemical vapor generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry. *Microchemical Journal* **141**, 155-162 (2018).

[73] Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S.: Cadmium assisted photochemical vapor generation of tungsten for detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **91:20**, 13306–13312 (2019).

[74] Šoukal, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S.: Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection. *Analytical Chemistry* **90:19**, 11688–11695 (2018).

[75] Hu, J.; Sturgeon, R. E.; Nadeau, K.; Hou, X.; Zheng, C.; Yang, L.: Copper Ion Assisted Photochemical Vapor Generation of Chlorine for Its Sensitive Determination by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **90:6**, 4112–4118 (2018).

[76] Sturgeon, R. E. : Detection of Bromine by ICP-oe-ToF-MS Following Photochemical Vapor Generation. *Analytical Chemistry* **87:5**, 3072–3079 (2015).

[77] de Oliveira, R. M.; Borges, D. L. G.: UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **33:10**, 1700-1706 (2018).

[78] Takatani, T.; Fitzgerald, N.; Galbraith, J. M.: Proposed reaction mechanisms for selenium UV photolysis vapor generation by computational methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 859-862 (2007).

[79] Bendl, R. F.; Madden, J. T.; Regan, A. L.; Fitzgerald N.: Mercury determination by cold vapor atomic absorption spectrometry utilizing UV photoreduction. *Talanta* **68**, 1366-1370 (2006).

[80] Tan, T. T. Y.; Beydoun, D.; Amal R.: J. Mol. Catal. A: Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: importance of optimum ratio of reactants on TiO₂ surface. *Journal of molecular catalysis A* **202**, 73-85 (2003).

[81] M. I. Litter: Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* **23**, 89-114 (1999).

[82] Tan, T. T. Y.; Beydoun, D.; Amal R.: Photocatalytic Reduction of Se(VI) in Aqueous Solutions in UV/TiO₂ System: Kinetic Modeling and Reaction Mechanism. *Journal. Physical Chemistry B* **107**, 4296-4303 (2003).

- [83] Tan, T. T. Y.; Zaw, M.; Beydoun, D.; Amal, R.: The formation of nano-sized selenium-titanium dioxide composite semiconductors by photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* **4**, 541-552(2002).
- [84] Kikuchi, E.; Sakamoto, H.: J.: Kinetics of the Reduction Reaction of Selenate Ions by TiO₂ Photocatalyst. *Journal of The Electrochemical Society* **147**,4589-4593 (2000).
- [85] Tan, T. T. Y.; Yip, C. K.; Beydoun, D.; Amal, R.: Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions. *Chemical Engineering Journal* **95**, 179-186 (2003).
- [86] Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.: Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 222-231 (2012).